

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-067588

(43)Date of publication of application : 11.03.1994

(51)Int.Cl.

G03H 1/02
G03F 7/004
G03F 7/027

(21)Application number : 04-216858

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 14.08.1992

(72)Inventor : ISHIZUKA TAKESHI
TSUKAMOTO KOJI

(54) HOLOGRAM MATERIAL AND PRODUCTION OF HOLOGRAM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the material for production of a hologram which is excellent in the modulation intensity of refractive index and the transparency of hologram film by improving the hologram characteristics of a material by using a photopolymn

CONSTITUTION: A first monomer consisting of 0 to 40 pts.wt. acrylate or methacrylate monomer contg. the fluorine expressed by general formula (I) and 40 to 50 pts.wt. acrylate or methacrylate monomer expressed by general formula (II) is heated by a thermal polymn. initiator. The formula (I): $R_1CH=CHCOOR_2$ (where, R_1 is CH_3 or H , R_2 is 2 to 4C chain compd. group contg. fluorine). The formula (II): $R_3CH=CHCOOR_4$ (where R_3 is CH_3 or H , R_4 is 1 to 4C chain compd. or alicyclic compd. group). A second monomer contg. a monomer having at least an arom. ring is added at 40 to 150 pts.wt. and a photopolymn. initiator to this compd. and the hologram material is produced from such a compsn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-67588

(43)公開日 平成 6 年(1994) 3 月11日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 H 1/02		8106-2K		
G 0 3 F 7/004	5 2 1			
7/027	5 0 2			

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-216858

(22)出願日 平成 4 年(1992) 8 月14日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72)発明者 石塚 剛

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 塚本 浩司

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外 2 名)

(54)【発明の名称】 ホログラム材料及びホログラムの製造方法

(57)【要約】

【目的】 光重合を利用した材料のホログラム特性を改良して屈折率変調強度やホログラム膜の透明性に優れたホログラムを作製する材料を開発する。

【構成】 下記一般式 (I) で示されるフッ素を含有するアクリレートまたはメタクリレートモノマ 0～40重量部と、下記一般式 (II) で示されるアクリレートまたはメタクリレートモノマ 40～50重量部とからなる第一のモノマを熱重合開始剤と加熱し、

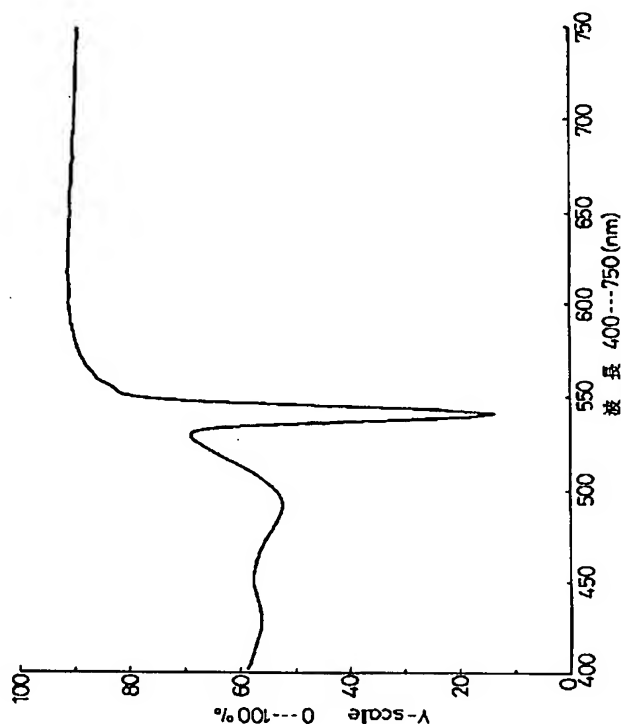
式 (I) : $R_1CH=CHCOOR_2$

(式中、 R_1 は、 CH_3 または H であり、 R_2 は、フッ素を含有する、炭素数 2～4 の鎖式化合物基である)

式 (II) : $R_3CH=CHCOOR_4$

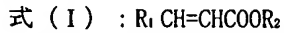
(式中、 R_3 は、 CH_3 または H であり、 R_4 は、炭素数 1～4 の鎖式化合物または脂環式化合物基である)

これに少なくとも芳香族環を有するモノマを含む第二のモノマ 40～150重量部と、光重合開始剤とを添加し、この組成物からホログラム材料を製造する。

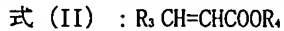


【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) で示されるフッ素を含有するアクリレートまたはメタクリレートモノマ20~40重量部と、下記一般式 (II) で示されるアクリレートまたはメタクリレートモノマ20~60重量部の混合物 I の重合物 I、



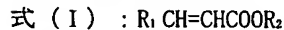
(式中、 R_1 は、 CH_3 または H であり、 R_2 は、フッ素を含有する、炭素数 2~4 の鎖式化合物基である)



(式中、 R_3 は、 CH_3 または H であり、 R_4 は、炭素数 1~4 の鎖式化合物または脂環式化合物基である)

または上記混合物 I と重合物 I との混合物 II、少なくとも芳香族環を有するビニル、アリル、アクリレート又はメタクリレート化合物を含む混合物 III 40~100重量部及び光によって混合物 III を重合させる光重合開始剤 I を含んでなることを特徴とするホログラム材料。

【請求項2】 下記一般式 (I) で示されるフッ素を含有するアクリレートまたはメタクリレートモノマ20~40重量部と、下記一般式 (II) で示されるアクリレートまたはメタクリレートモノマ20~60重量部の混合物 I と、多官能アクリレートもしくは多官能メタクリレート化合物 0~20重量部の混合物 IV の重合物 IV 又は混合物 IV と重合物 IV との混合物 V、



(式中、 R_1 は、 CH_3 または H であり、 R_2 は、フッ素を含有する、炭素数 2~4 の鎖式化合物基である)



(式中、 R_3 は、 CH_3 または H であり、 R_4 は、炭素数 1~4 の鎖式化合物または脂環式化合物基である)

少なくとも芳香族環を有するビニル、アリル、アクリレート又はメタクリレート化合物を含む混合物 III 40~100重量部及び光によって混合物 III を重合させる光重合開始剤 I を含んでなることを特徴とするホログラム材料。

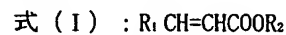
【請求項3】 一般式 (I) で示される化合物が、トリフロロエチルアクリレート、トリフロロエチルメタクリレート、テトラフロロプロピルアクリレート、テトラフロロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート及びヘキサフロブチルメタクリレートの群から選ばれた少なくとも一種である請求項1又は2に記載のホログラム用光重合性組成物。

【請求項4】 一般式 (II) で示される化合物が、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート及びブチルアクリレートの群から選ばれた少なくとも一種である請求項1~3のいずれか1項に記載のホログラム用光重合性組成物。

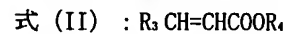
【請求項5】 混合物 III が、芳香族環を有するビニ

ル、アリル、アクリレートまたはメタクリレート化合物 30~80重量%及び多官能アクリレートまたは多官能メタクリレート化合物20~70重量%から構成される混合物である請求項1~4項のいずれか1項に記載のホログラム材料。

【請求項6】 (i) 下記一般式 (I) で示されるフッ素を含有するアクリレートまたはメタクリレートモノマ 0~40重量部と、下記一般式 (II) で示されるアクリレートまたはメタクリレートモノマ40~50重量部とからなる第一のモノマ



(式中、 R_1 は、 CH_3 または H であり、 R_2 は、フッ素を含有する、炭素数 2~4 の鎖式化合物基である)



(式中、 R_3 は、 CH_3 または H であり、 R_4 は、炭素数 1~4 の鎖式化合物または脂環式化合物基である)

と熱重合開始剤を溶解した溶液を加熱または加熱、攪拌する工程と、

(ii) 前記工程 (i) の溶液の温度が室温に戻った後、当該溶液に、少なくとも芳香族環を有するモノマを組成として有する第二のモノマ40~150重量部および光重合開始剤を添加する工程と、

(iii) 当該組成物を支持体に塗布し、可干渉性のレーザー光によって生成される光干渉縞パターンを照射する工程とからなることを特徴とするホログラムの製造方法。

【請求項7】 レーザ光の照射後さらに40~140℃の温度に加熱することを特徴とする請求項6に記載のホログラムの製造方法。

【請求項8】 請求項6に記載のホログラムの製造方法において、さらに紫外線を照射することを特徴とするホログラムの製造方法。

【請求項9】 請求項7又は8に記載のホログラムの製造方法において、さらに溶媒に浸漬することを特徴とするホログラム製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、体積位相型ホログラムを製造するのに適した光重合性組成物および当該組成物を用いてホログラムを製造する方法に関する。更に詳しくは、本発明は有機材料の光重合反応を利用したホログラム用組成物およびそれを用いたホログラムの製造方法に関する。本発明に係るホログラム用光重合性組成物は、ホログラム光学部品や、ホログラムディスプレイなどの分野に有用である。

【0002】

【従来の技術】 ホログラムとは、レーザー光等の可干渉性の光の干渉波面をホログラム記録材料に、屈折率分布、吸光度分布または表面凹凸分布として記録したものである。例えば、光をハーフミラー等で分割し、その一方を記録しようとする物体に照射し、その物体からの光

(物体光)と、分割したもう一方の光(参照光)を記録材料に照射することで干渉波面が記録される。この記録パターンを現像処理により屈折率分布、吸光度分布または表面凹凸分布として実現することでホログラムが形成される。本発明が提供するホログラムは、屈折率分布型に属する体積位相型ホログラムであり、理論上、高い回折効率を得られることが知られており、解像性の点でも優れている。

【0003】ホログラムに再び光を照射することで、干渉波面を形成したもう一方の光を再生することができる。このホログラフィ技術は、3次元ディスプレイとして広く知られているが、そればかりでなく、その波長分離機能、光偏向機能、入射角選択機能および偏向選択機能などを利用した光学素子としても検討されている。光学素子としては、バーコード読み取り装置やレーザープリンタ用のビームスキャナ等に適用されており、ヘッドアップディスプレイ用ミキシングウインドなどへの適用も検討されており、本発明が提供する材料は光学素子の作製を目的とするものである。

【0004】従来より、ホログラム材料として、漂白銀塩、重クロム酸ゼラチン、フォトポリマ、フォトレジスト、サーモプラスチック、無機ガラス、強誘電体等の多くの材料が提案されている。しかし、これらの既知ホログラム記録材料にあつては、上記の特性を十分に満足するものは少ない。これらの材料の中で、漂白銀塩および重クロム酸ゼラチンはある程度実用化の域に達したものであるが、それでも、漂白銀塩は通常の処理に加えて漂白処理が必要であり、ホログラムにノイズが多い、ホログラムが耐湿性、耐光性などの耐久性に劣るという問題がある。また、重クロム酸ゼラチンは高い屈折率変調、即ち高い回折効率を得られ、解像性が高く、透明性が高い等の優れたホログラム特性を示すが、ホログラムの耐湿性が悪く、保存安定性や製造安定性の面で問題が指摘されている。

【0005】このような状況において、有機材料を用いた多くの材料が提案されている。有機材料を用いた材料には、大別して光重合反応を利用した材料と、光架橋反応を利用した材料とが知られている。光架橋反応を利用した材料としては、特開昭53-15153号公報等にカルバゾール環を含む重合体とハロゲン含有化合物からなる材料が提案されており、例えばポリ-N-ビニルカルバゾールと四沃化炭素からなる膜厚4 μ mの感光膜を、ホログラム露光し、溶剤処理することにより90%の高い回折率が得られる旨開示されている。

【0006】光重合反応を利用した材料においても多くの材料が提案されている。例えば特開平2-216180号公報には、ポリ-N-ビニルカルバゾール、多官能性モノマおよび光重合開始剤からなる材料が提案されており、例えば多官能性モノマとしてトリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、重合開始剤として3, 3'

4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンおよび3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)を用いた膜厚9 μ mの感光膜を、ホログラム露光し、溶剤処理することにより80%程度の回折効率を得られる旨記載されている。また、特表昭60-502125号公報には、エチレン性不飽和単量体と増感剤および分枝鎖状ポリエチレンイミンからなる材料が提案されており、例えばバインダとしてポリ-N-ビニルピロリドン、不飽和単量体としてリチウムアクリレート、感光剤として分枝状ポリエチレンイミンおよびメチレンブルー等からなる膜厚5 μ mの感光膜を、ホログラム露光し、溶剤処理することによって、約60%の回折効率を得られる旨開示されている。上記各材料は、すべて屈折率変調を実現するために、溶剤に浸漬するという湿式の現像処理をすることを特徴としている。

【0007】これに対し、溶剤への浸漬工程を要しない材料も提案されており、例えば米国特許第3,694,218号には、金属アクリレート等のエチレン性不飽和単量体と光重合開始剤からなる材料が提案されており、金属アクリレートとしてバリウムアクリレート等を、重合開始剤としてトルエンスルホン酸ナトリウム塩等を用いた液状の材料を10~20 μ mのガラス板間に封入し、これにホログラム露光することで、3%程度の回折効率を得ている。米国特許第3,658,526号には、100℃以上の沸点を有するエチレン性不飽和単量体とバインダおよびフリーラジカル重合開始剤を用いた材料が提案されており、エチレン性不飽和単量体としてトリエチレングリコールジアクリレート、バインダとしてセルロースアセテートブチレート、重合開始剤としてイミダゾイルダイマ化合物等を用いた材料を露光することでホログラムを製造することが開示されている。特開平2-3081号公報には、溶媒可溶性、熱可塑性の重合体結合剤、100℃以上の沸点を有する液体エチレン系不飽和単量体および光開始剤からなる材料が提案されており、重合体結合剤としてセルロースアセテートブチレート、エチレン系不飽和単量体として2-フェノキシエチルアクリレートとN-ビニルカルバゾールの混合物を使用し、膜厚10 μ mの感光膜で回折効率53%が得られることが開示されている。特開平2-3082号公報には、ポリビニルアセテート等の、当該セグメントを含むインターポリマー及びこれらの混合物から選ばれるポリマー性バインダーと、カルボゾールを含むモノマ又は芳香環、塩素および臭素を含んだ液体モノマから選ばれるエチレン性不飽和モノマ並びに光開始剤からなる材料が提案されており、バインダーとしてポリビニルアセテート、モノマとしてトリメチロールプロパントリアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、N-ビニルカルバゾールを用いた系で、反射効率99.9%の反射型ホログラムを作製できることが開示されている。また、特開平3-50588号公報には、大きな屈折率変調強度を得ることのできる材料として、フッ素含有ポリ

マー性バイнда、100℃以上の沸点を有する液体エチレン性不飽和モノマおよび光開始剤からなる材料が提案されており、バイндаとしてビニルアセテート／テトラフルオロエチレン／エチルビニルエーテル＝79/15/6(重量%)の共重合体を用い、11.1μm厚の膜で、反射効率99.99%が得られる旨開示されている。更に特開平3-36582号公報には、アリルジグリコールカーボネートと、2,2-ビス(3,5-ジブプロモ-4-(2-メタクロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパンおよび光重合開始剤からなる材料をガラス板の間に挟み、加熱し、露光することによって40%程度の回折効率が得られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】前述の如く、従来、各種ホログラム材料が提案されているが、現状では、屈折率変調強度やホログラム膜の透明性等のホログラム特性の点で、重クロム酸ゼラチンに匹敵するような特性を示す材料はなく、従来のホログラム材料は以前として改良すべき点を残している。従って、本発明は、光重合を利用した材料のホログラム特性を改良して、優れた特性を有するホログラム材料を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、下記一般式(I)で示されるフッ素を含有するアクリレートまたはメタクリレートモノマ20～40重量部と、下記一般式(II)で示されるアクリレートまたはメタクリレートモノマ20～60重量部の混合物I、重合物I、

式(I)： $R_1CH=CHCOOR_2$

(式中、 R_1 は、 CH_3 またはHであり、 R_2 は、フッ素を含有する、炭素数2～4の鎖式化合物基である)

式(II)： $R_3CH=CHCOOR_4$

(式中、 R_3 は、 CH_3 またはHであり、 R_4 は、炭素数1～4の鎖式化合物または脂環式化合物基である)

又は上記混合物Iと重合物Iとの混合物IIと、少なくとも芳香族環を有するビニル、アリル、アクリレート又はメタクリレート化合物を含む混合物III 40～100重量部と、光によって混合物IIIを重合させる光重合開始剤Iを含んでなるホログラム材料が提供される。

【0010】本発明に従えば、また下記一般式(I)で示されるフッ素を含有するアクリレートまたはメタクリレートモノマ20～40重量部と、下記一般式(II)で示されるアクリレートまたはメタクリレートモノマ20～60重量部の混合物Iと、多官能アクリレートもしくは多官能メタクリレート化合物0～20重量部との混合物IVの重合物IV又は混合物IVと重合物IVとの混合物V、

式(I)： $R_1CH=CHCOOR_2$

(式中、 R_1 は、 CH_3 またはHであり、 R_2 は、フッ素を含有する、炭素数2～4の鎖式化合物基である)

式(II)： $R_3CH=CHCOOR_4$

(式中、 R_3 は、 CH_3 またはHであり、 R_4 は、炭素数1～

4の鎖式化合物または脂環式化合物基である)

と、少なくとも芳香族環を有するビニル、アリル、アクリレート又はメタクリレート化合物を含む混合物III 40～100重量部と、光によって混合物IIIを重合させる光重合開始剤Iを含んでなるホログラム材料が提供される。

【0011】本発明に従えば、更に、(i)下記一般式(I)で示されるフッ素を含有するアクリレートまたはメタクリレートモノマ0～40重量部と、下記一般式(I)で示されるアクリレートまたはメタクリレートモノマ40～50重量部とからなる第一のモノマ

式(I)： $R_1CH=CHCOOR_2$

(式中、 R_1 は、 CH_3 またはHであり、 R_2 は、フッ素を含有する、炭素数2～4の鎖式化合物基である)

式(II)： $R_3CH=CHCOOR_4$

(式中、 R_3 は、 CH_3 またはHであり、 R_4 は、炭素数1～4の鎖式化合物または脂環式化合物基である)

と熱重合開始剤を溶解した溶液を加熱又は加熱、攪拌する工程と、(ii)前記工程(i)の溶液の温度が室温に戻った後、当該溶液に、少なくとも芳香族環を有するモノマを組成として有する第二のモノマ40～150重量部および光重合開始剤を添加する工程と、(iii)当該組成物を支持体に塗布し、可干渉性のレーザ光によって生成される光干渉縞パターンを照射する工程とからなることを特徴とするホログラムの製造方法が提供される。

【0012】本発明では、2種の異なる屈折率を有する混合モノマの群を使用する。第一のモノマは、熱重合開始剤とともに溶媒に溶解し、加熱することで重合を進行させる。重合の進行したモノマ混合物を含む溶液に、第一のモノマと異なる屈折率を有する第二のモノマおよび光重合開始剤を加えて感光性組成物を作製する。この感光性組成物は、重合が進行し、反応し得るモノマが少なくなった第一のモノマからなる群と、反応基を多く残している第二のモノマおよび光重合開始剤で構成される。これに、光を照射すると、第二のモノマは反応基を多く残しているため、第一のモノマの群に比べ多く重合する。このため、光照射部は第二のモノマが多くなり、未照射部は第一のモノマの群が多くなる。第一のモノマと第二のモノマは、異なる屈折率のモノマであるため、光照射部と未照射部の間で屈折率差が生じる。

【0013】以上の理由から、本発明で使用する第一のモノマと第二のモノマは、その屈折率差の大きいことが必要である。本発明では、第一のモノマとして、鎖式のフッ素を含有するアクリルまたはメタクリルモノマと、鎖式または脂環式のアクリルまたはメタクリルモノマの混合物を用いる。フッ素含有モノマは屈折率が低く、低屈折率のモノマ混合物を得ることができ、第二のモノマとして高屈折率のモノマを用いた構成で材料を作製する場合に有効である。本発明で使用する第一のモノマは、前記一般式(I)で示されるフッ素含有モノマと、前記

10

20

30

40

50

一般式 (II) で示されるモノマの混合物を使用する。これらの式 (I) 及び (II) で示されるモノマは、室温で液体のモノマであり、溶液加熱重合させるのに適している。

【0014】本発明で用いる式 (I) で示されるモノマの中で特に好ましい化合物は、トリフロロエチルアクリレート、トリフロロエチルメタクリレート、テトラフロプロピルアクリレート、テトラフロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、ヘキサフロブチルメタクリレート等である。また、これらのモノマに加えて、ヘプタフルオロブチルアクリレート、ヘプタフルオロブチルメタクリレート、ヘキサフルオロブチルアクリレート、 β -（パーフロロオクチル）エチルメタクリレート、 β -（パーフロロオクチル）エチルアクリレート、3（4（1-トリフロロメチル-2，2-ビス（ビス（トリフロロメチル）フロロメチル）エチルオキシ）ベンゾオキシ）2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等を併用することもできる。

【0015】式 (II) で示されるモノマの中で特に好ましい化合物は、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、プロピルメタクリレート、プロピルアクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等である。また、これらのモノマに加えて、メトキシエチルメタクリレート、メトキシエチルアクリレート、プロパノンメタクリレート、ブタノンメタクリレート、アミルアクリレート等を併用することもできる。式 (I) と式 (II) のモノマの組成比は、式 (II) のモノマが40~50重量部に対し、式 (I) のモノマ0~40重量部である。式 (I) のモノマが過剰の場合には、膜が不透明化し易くなる。

【0016】また本発明では、上記2群のモノマに加えて、多官能アクリレートまたは多官能メタクリレートを 사용할ことができる。多官能モノマを使用することによって、最終的に作製されるホログラムの透明性を更に向上させることができる。これは、溶液内で作製される重合物の周期構造が乱れ、さらには網目状の重合構造となることで、後に添加する高屈折率モノマとの相溶性が向上するためと考える。多官能アクリレートまたは多官能メタクリレートとしては、例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1，4-ブタンジオールジメタクリレート、1，6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1，3-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1，6-ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレ

ト、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の鎖式の多官能性モノマが使用できる。多官能性モノマの前記2群のモノマに対する使用量には特に制限はないが、好ましくは0~20重量部であり、多官能性モノマが過剰になると、熱重合時にゲル化しやすくなり、また、塗布、露光しても屈折率変調が得られなくなる。

【0017】次に本発明で使用する第二のモノマは、少なくともその組成に芳香族環を有するモノマを含む混合モノマであり、第一のモノマ40~110重量部に対し40~150重量部、好ましくは40~110重量部添加する。第一のモノマと第二のモノマの割合によって、得られる屈折率変調が変化するので所望のホログラムに要求される変調速度に応じて第一のモノマと第二のモノマとの割合を決定する。第一のモノマに対する第二のモノマの使用量が過剰又は過少の場合には、十分な変調強度が得られなくなる。

【0018】本発明の第二のモノマとして使用される芳香族環を有するモノマとしては、ベンジルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ジプロモフェニルアクリレート、トリプロモフェニルアクリレート、ペンタプロモフェニルアクリレート、プロモスチレン、ヨードスチレン、ビニルナフタレン、ナフチルアクリレート、N-ビニルカルバゾール、アリルカルバゾール、メタクリロイルオキシエチルカルバゾール、アクリロイルオキシエチルカルバゾール、ジフェン酸モノ（2-メタクリロイルオキシエチル）エステル、ジビニルベンゼンおよびこれらの任意の混合物が使用できる。本発明に従えば、上記モノマ100重量部に対して、多官能性アクリレートまたは多官能性メタクリレート10~100重量部を加える。多官能性アクリレートまたは多官能性メタクリレートとしては、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアネート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1，4-ブタンジオールジメタクリレート、1，6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1，3-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1，6-ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートおよびこれらの混合物等が使用できる。

【0019】本発明において使用される光重合開始剤は、ホログラムを製造するレーザー光の波長に応じて、選択され、さらには増感剤を添加して使用することができる。本発明における光重合開始剤は、一般に知られて

いるアクリル、メタクリル系モノマ用の光重合開始剤が使用でき、NIKKEI NEW MATERIALS; 1990年4月16日号、43~49頁、材料技術; Vol. 2, 10, (1984)、1~17頁、Oplus E; No133, 105~116 頁(1990)、フォトポリマハンドブック フォトポリマー懇話会編; 工業調査会発行、初版、(1989)、442 ~ 457頁等に記載のある多くの開始剤が使用できる。例えば使用可能な光重合開始剤としては、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、過酸化ベンゾイル、ジ(t-ブチルパーオキシ)フタレート、ジ(t-ブチルパーオキシ)テレフタレート、ジ(t-ブチルパーオキシ)イソフタレート等の有機過酸化物、および増感剤として、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、2, 5-ビス-(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、2, 6-ビス-(4-ジメチルアミノベンジリデン)シクロヘキサノン等を使用することができる。また、ベンゾイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル2量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ビス-(m-メトキシフェニル)イミダゾリル2量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル2量体等のイミダゾール類、および、2-メルカプトベンゾチアゾール、5-クロロ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、p-アミノベンゾフェノン、p-ジエチルアミノベンゾフェノン、p, p'-ビス(エチルアミノ)ベンゾフェノン、p, p'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール、4-メチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール等の化合物から選ばれた組合せの混合物と、さらには増感色素として、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、2, 6-ビス-(4-ジメチルアミノベンジリデン)シクロヘキサノン、2, 5-ビス-(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン等を使用することができる。

【0020】次に、本発明におけるホログラム製造方法について説明する。まず、前述の第一のモノマの群を、熱重合開始剤とともに溶媒に溶解する。溶媒としては、沸点が約90℃以上の溶媒を使用するのが好ましく、その例としては、トルエン、ジオキサン、アニソール、ジアセトンアルコール、エチルベンゼン、キシレン、ジメチルホルムアミド等があげられる。熱重合開始剤としては、通常のビニル、アクリルモノマ用の任意の熱重合開始剤が使用でき、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、トルオイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ブチルパーオキサイド、ブチルパーオキシイソブチレート、シクロヘキサノンパーオキサイド、ジメチル

ージ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスメチルブチロニトリル、アゾビスジメチルメトキシパレロニトリル、アゾビスシクロヘキサノカルボニトリル等のアゾ系化合物などがある。

【0021】熱重合開始剤は、第一のモノマ 100重量部に対し、0.1~100重量部を、好ましくは0.5~2重量部使用する。開始剤の使用量が多い場合には、重合の進行が遅く、少ない場合には、速くなるため、上記重量部範囲で使用することが望ましい。溶媒は、第一のモノマ 100重量部に対し、50~1000重量部、好ましくは100~600重量部を使用する。溶媒の使用量が多い場合には、重合の進行が遅く、逆に少ない場合には速くなるため、上記重量部で使用することが望ましい。

【0022】次に、上で得られた溶液を加熱、攪拌する。加熱温度は使用する熱重合開始剤によって異なるが、一般には40~80℃が望ましい。加熱時間は、開始剤や溶媒の重量によって異なるが、2~12時間が望ましい。多官能性アクリレートを使用する場合や溶媒重量が少ない場合には、加熱時間は短くなる。多官能性アクリレートは、溶液を加熱、攪拌した後の工程で、添加してもよい。

【0023】次いで、溶液を室温まで放冷し、第2のモノマの群、および光反応開始剤を溶液に添加し溶解する。この際、溶媒濃度を調製する目的で、さらに溶媒を添加しても良い。可能な溶媒としては、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、トルエン、ジオキサン、アニソール、ジアセトンアルコール、エチルベンゼン、キシレン、ジメチルホルムアミド、モノクロロベンゼン、酢酸エチル、酢酸ブチル等がある。溶媒濃度は、次の塗布工程で、所望の膜厚が得られるように設定する。

【0024】感光膜は、ガラスまたはプラスチック等の透明基板上に上記の溶液を塗布することで形成される。塗布方法は、通常のスピンコート、ドクターブレード塗布、スクリーン印刷、ロールコート、ディップコート等の任意の方法によることができる。塗布膜は、窒素フロー下、または80℃以下のオープン内でベークする。この感光膜に、ホログラム露光すると、屈折率変調が生じホログラムが形成される。露光後の膜は、次いで加熱処理しても良く、加熱すると屈折率変調強度が増強する。また、紫外線照射しても良く、紫外線を照射すると、未反応で残留したモノマの重合反応が促進される。また、特定の増感色素を用いた場合には、紫外線を照射することで、増感色素の可視域の吸収を低減することもできる。

【0025】次に、本発明の実施例について述べる。なお、実施例で作製したホログラムのうち、透過型ホログラムは、アルゴンイオンレーザ(Lexel製、モデル95)の488nm光を用い、空間周波数1800本/mm、縞の倒れ角0度の条件で作製したものである。露光強度は1mW/cm²

とし、光強度はパワーメータ (COHERENT社製、MODEL212) で測定した。透過型ホログラムの回折効率、直線偏光He-Ne レーザの632.8nm 光を用い、これを入射光と回折光が作る平面に垂直な偏光方向 (s 偏光) でホログラムに入射し、回折効率が最大となる入射角度での回折光強度と入射光強度との比 (η_s)、および s 偏光と垂直な偏光方向 (p 偏光) で入射し、回折効率が最大となる入射角度での回折光強度と入射光強度との比 (η_p) を示している。また、ホログラムの膜厚は、触針式膜厚計 (テンコール社製、アルファステップ) を用いて測定したものである。反射型ホログラムは、同じくアルゴンイオンレーザ (Lexel 製、モデル95) の 488nm 光を用いて作製した。塗布膜の基板側にマッチング液 (ジクロロベンゼン) を介してミラーを設置し、膜側から 1 光束のレーザ光を45度の入射角で照射して作製した。縞の倒れ角は90度である。反射型ホログラムは、ホログラムに垂直に白色光 (MC-964、大塚電子) を照射し、瞬間分光測光器 (MCPD-100、大塚電子) で透過スペクトルを測定した。上記条件で作製したホログラムの場合、反射光と回折光が同じ方向に生じこれを分離することはできないため、回折効率は求めず、透過率を求めた。回折波長幅は、回折によって生じた透過スペクトルの谷の部分について、その透過率の低下値が半分になる波長幅として求めた。

【0026】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の技術的範囲をこれらの実施例によって限定するものでないことは言うまでもない。

【0027】実施例1

サンプル瓶に、ジオキサン 4.0g を入れ、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート (セントラル硝子製) 0.3g、メチルメタクリレート 0.4g、イソブチルメタクリレート 0.3g、アゾビスイソブチロニトリル0.02g を溶解した。これを70℃で6時間攪拌した。次いで油浴から取り出し、テトラヒドロフラン2g を添加し、室温まで放冷した後、アリルカルバゾール0.33g、アクリロイルオキシエチルカルバゾール0.33g、トリメチロールプロパントリアクリレート0.33g、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4'-5, 5'-テトラフェニル-1, 2-ビイミダゾール (東京化成製 B1225) 0.05g、2-メルカプトベンゾチアゾール (アルドリッチ製) 0.05g、2, 6-ビス (4-ジメチルアミノベンジリデン) シクロヘキサノン (みどり化学製) 0.001g を溶解した。この溶液を 300 μ m ギャップのドクタブレードを用いて50×50×1mmのガラス基板上に塗布し、窒素フローボックス中で乾燥して感光膜を作製し、実施例1と同様にホログラム露光した。露光後回折効率を測定したところ、 $\eta_s=71\%$ 、 $\eta_p=88\%$ であった。

【0028】実施例2

実施例1で作製したホログラムに、UVランプ (SB-125、SPECTROLINE 製) を10分間照射した。UVランプの光照射強度は、UVパワーメータ (UVP Inc. 製) で測定し、4.4 mW/cm²であった。再び回折効率を測定したところ、 $\eta_s=69\%$ 、 $\eta_p=89\%$ であった。膜厚は42 μ mであった。

【0029】実施例3

サンプル瓶に、ジオキサン 4.0g を入れ、トリフロロエチルメタクリレート (セントラル硝子製) 0.4g エチルメタクリレート 0.6g、アゾビスイソブチロニトリル0.02g を溶解した。この溶液をホットプレートスターラで70℃に設定した油浴中に設置し、6時間加熱した。次いで油浴から取り出し、テトラヒドロフラン2g を添加し、室温まで放冷した。室温に戻った溶液に、2-ビニルナフタレン (V290-9、アルドリッチ製) 0.33g、トリプロモフェニルアクリレート (マナック製) 0.33g、トリメチロールプロパントリメタクリレート (共栄社油脂製) 0.33g、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン (日本油脂製) 0.10g、4- (ジシアノメチレン) -2-メチル-6- (p-ジメチルアミノスチリル) -4H-ピラン (コダック製) 0.001g を溶解し、感光液を作製した。これを 200 μ m ギャップのドクタブレードを用いて50×50×1mmのガラス基板上に塗布し、窒素フローボックス中で乾燥して感光膜を作製した。次いで、透過型ホログラム露光系で、400mJ/cm² 露光した。露光後に、ホログラムの回折効率を測定したところ、 $\eta_s=27\%$ 、 $\eta_p=16\%$ であった。

【0030】実施例4

実施例3で作製したホログラムを、オープンで80℃、1時間加熱した後に、再び回折効率を測定したところ、 $\eta_s=51\%$ 、 $\eta_p=34\%$ であった。膜厚は27 μ mであった。

【0031】実施例5

サンプル瓶に、ジオキサン 4.0g を入れ、トリフロロエチルメタクリレート 0.4g、メチルメタクリレート 0.4g、グリシジルメタクリレート 0.1g、アゾビスイソブチロニトリル0.02g を溶解した。これを実施例1と同様に、70℃、1時間攪拌した。次いで油浴から取り出し室温に戻した後、トリメチロールプロパントリアクリレート50 μ l、ネオペンチルグリコールジアクリレート (共栄社油脂製) 50 μ l を添加し、再び油浴に設置して70℃、4時間攪拌した。次いで油浴から取り出し、テトラヒドロフラン2g を添加し、室温まで放冷した後、アリルカルバゾール0.25g、アクリロイルオキシエチルカルバゾール0.25g、N-ビニルカルバゾール0.25g、トリメチロールプロパントリアクリレート0.25g、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4'-5, 5'-テトラフェニル-1, 2-ビイミダゾール (東京化成製 B1225) 0.05g、4-メチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール (アルドリッチ製、25, 8

93-8) 0.05 g、2, 5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン(日本感光色素製 NKX1460) 0.001 gを溶解した。この溶液を 300 μ mギャップのドクターブレードを用いて50 \times 50 \times 1mmのガラス基板上に塗布し、窒素フローボックス中で乾燥して感光膜を作製し、実施例1と同様にホログラム露光した。露光後回折効率を測定したところ、 $\eta_s=65\%$ 、 $\eta_p=91\%$ であった。膜厚は、41 μ mであった。

【0032】比較例1

サンプル瓶にジオキサン 4.0 g、テトラヒドロフラン 2.0 gを入れ、ポリメチルメタクリレート(重量平均分子量100,000) 1.0 gを溶解した。次いで、アリルカルバゾール0.25 g、アクリロイルオキシエチルカルバゾール0.25 g、N-ビニルカルバゾール0.25 g、トリメチロールプロパントリアクリレート0.25 g、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4'-5, 5'-テトラフェニル-1, 2-ビイミダゾール(東京化成製 B1225) 0.05 g、4-メチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール(アルドリッチ製、25,893-8) 0.05 g、2, 5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン(日本感光色素製 NKX1460) 0.001 gを溶解した。この溶液を 300 μ mギャップのドクターブレードを用いて50 \times 50 \times 1mmのガラス基板上に塗布し、窒素フローボックス中で乾燥し感光膜を作製した。実施例1と同様にホログラム露光した。露光後回折効率を測定したところ、 $\eta_s=11\%$ 、 $\eta_p=5\%$ であった。膜厚は、44 μ mであった。

*

表 1

例	使用モノマー	回折効率
6	トリフロエチルアクリレート	0.4g
	エチルアクリレート	0.4g
	グ'リジ'ルアクリレート	0.1g
7	ヘキサフロイソ'ロビ'ルアクリレート	0.3g
	イソ'アルアクリレート	0.3g
	メチルメタクリレート	0.2g
	グ'リジ'ルアクリレート	0.1g
8	ヘキサフロ'アルメタクリレート	0.3g
	メチルメタクリレート	0.5g
	グ'リジ'ルアクリレート	0.1g

【0036】実施例9

サンプル瓶に、ジオキサン 4.0 gを入れ、トリフロエチルメタクリレート 0.4 g、メチルメタクリレート 0.4 g、グリシジルメタクリレート 0.1 g、トリメチロールプロパントリアクリレート50 μ l、ネオペンチルグリコールジアクリレート50 μ l、アゾビスイソブチロニトリ

*【0033】比較例2

サンプル瓶に酢酸ブチル 4.0 g、テトラヒドロフラン 2.0 gを入れ、ポリトリフロエチルメタクリレート(ポリサイエンス社製) 1.0 gを溶解した。次いで、アリルカルバゾール0.25 g、アクリロイルオキシエチルカルバゾール0.25 g、N-ビニルカルバゾール0.25 g、トリメチロールプロパントリアクリレート0.25 g、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4'-5, 5'-テトラフェニル-1, 2-ビイミダゾール(東京化成製 B1225) 0.05 g、4-メチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール(アルドリッチ製、25,893-8) 0.05 g、2, 5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン(日本感光色素製 NKX1460) 0.001 gを溶解した。この溶液を 300 μ mギャップのドクターブレードを用いて50 \times 50 \times 1mmのガラス基板上に塗布し、窒素フローボックス中で乾燥し感光膜を作製した。感光膜は、光散乱性の膜であり、実施例1と同様にホログラム露光してもホログラムを形成することはできなかった。

【0034】実施例6~8

実施例5のヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート(セントラル硝子製) 0.3 g、エチルメタクリレート 0.4 g、グリシジルメタクリレート 0.1 gに変えて表1のモノマーを使用し、以下は同様にしてホログラムを作製した。露光後の効率を同じく表1に示す。

【0035】

ル0.02 gを溶解した。これを実施例1と同様にして、70 $^{\circ}$ C、4時間攪拌した。次いで油浴から取り出し、テトラヒドロフラン2 gを添加し、室温まで放冷した後、以下の工程は、実施例5と同様にして感光液を作製した。この溶液を 300 μ mギャップのドクターブレードを用いて70 \times 70 \times 2mmのガラス基板上に塗布し、窒素フローボッ

クス中で乾燥して感光膜を作製した。この感光膜に、反射型ホログラム露光系で $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 露光した。露光後、透過スペクトルを測定したところ、透過率の減少する回折波長が 540nm であり、 540nm において透過率は15%にまで減少していた。回折波長幅は、 9nm であった。図1に透過スペクトルを示す。

【0037】実施例10

実施例9で作製した反射型ホログラムを 80°C のオーブンで1時間加熱した後に、再び透過スペクトルを測定した。スペクトルから、回折波長は 560nm 、透過率は4%

【0038】実施例11

サンプル瓶に、ジオキサン 4.0g を入れ、トリフロロエチルメタクリレート 0.4g 、メチルメタクリレート 0.6g 、アゾビスイソブチロニトリル 0.02g を溶解した。これを、 70°C で6時間攪拌した。次いで油浴から取り出し、テトラヒドロフラン 2g を添加し、室温まで放冷した後、以下の工程は、実施例9と同様にして反射型ホロ*

* グラムを作製した。露光後の透過率は20%、回折波長は 540nm 、回折波長幅は 9nm であった。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、有機物を用いた、光重合反応を利用したホログラム材料において、特定のフッ素含有（メタ）アクリレートモノマ及び（メタ）アクリレートモノマを用いることによって回折効率の高いホログラムを作製することができる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】図1は実施例9で得られたホログラム膜の透過スペクトル図である。図1において、横軸は波長を示し、縦軸は透過率を示す。ここで透過率は入射光強度に対する透過光強度の比である。 540nm の付近の急しゅんなピークが、ホログラムの回折に起因する透過光の減少、 500nm より短波長域のブロードなピークは、ホログラム膜に残留する色素等による吸収および膜の散乱に起因する透過光の減少である。

【図1】

